

BLENDED POLYMER ELECTROLYTE, ELECTROLYTIC MEMBRANE HAVING THE ELECTROLYTE AS MAIN COMPONENT, AND MEMBRANE /ELECTRODE JUNCTION CONTAINING THE ELECTROLYTE

Patent number: JP2003022709
Publication date: 2003-01-24
Inventor: KITAMURA KOTA; SAKAGUCHI YOSHIMITSU
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: H01B1/06; C08L79/04; C08L101/02; H01B1/12; H01M8/02; H01M8/10
- european:
Application number: JP20010208225 20010709
Priority number(s): JP20010208225 20010709

Report a data error here

Abstract of JP2003022709

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyelectrolyte superior in ionic conductivity and durability and suitable for a proton exchange membrane or the like of a fuel cell, and provide an electrolytic membrane having the electrolyte as the main component, and a membrane/electrode junction containing the electrolyte. **SOLUTION:** This is a blended polymer electrolyte composed of a mixture of (a) polybenzoxazole or polybenzthiazole having not less than one kind of groups selected from a sulfonic acid group and its salts or a phosphonic acid group and its salts, and (b) a basic polymer having at least one kind of groups selected from groups composed of a sulfonic acid group and its salts, a phosphonic acid group and its salts, and a carboxylic acid group and its salts.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

ACCESSION NUMBER: 2003:56631 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 138:116203
TITLE: Blended polyelectrolytes with high ion conductivity,
their membranes, and electrode joints therewith
INVENTOR(S): Kitamura, Kota; Sakaguchi, Yoshimitsu
PATENT ASSIGNEE(S): Toyobo Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 15 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2003022709	A2	20030124	JP 2001-208225	20010709
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 2001-208225	20010709

AB The polyelectrolytes, useful for proton exchange membranes of fuel cells with good resistance to heat and acids, comprise (a) polybenzoxazoles and/or polybenzothiazoles having sulfonic and/or phosphonic acid (salt) groups and (b) basic polymers (e.g., vinylpyridine polymers) having sulfonic, phosphonic, and/or carboxylic acid (salt) groups.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-22709

(P2003-22709A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/04		C 0 8 L 79/04	Z 5 G 3 0 1
101/02		101/02	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-208225 (P2001-208225)

(22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 北村 幸太

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 坂口 佳充

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J002 BJ002 CM002 CM031 GQ02

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX05

(54) 【発明の名称】 ブレンドポリマー電解質、該電解質を主成分とする電解質膜、及び該電解質を用いた膜/電極接合体

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池のプロトン交換膜などに好適な、イオン伝導性と耐久性に優れた高分子電解質、該電解質を主成分とする電解質膜、及び該電解質を含む膜/電極接合体の提供。

【課題手段】 (a) スルホン酸基及びその塩、又はホスホン酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールと、(b) スルホン酸基及びその塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びその塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有する塩基性ポリマーとの混合物からなるブレンドポリマー電解質。

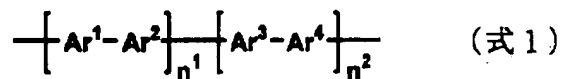
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) スルホン酸基及びその塩、又はホスホン酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールと、(b) スルホン酸基及びその塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びその塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有する塩基性ポリマーとの混合物からなることを特徴とするブレンドポリマー電解質。

【請求項2】 ポリベンズオキサゾール又はポリベンズ

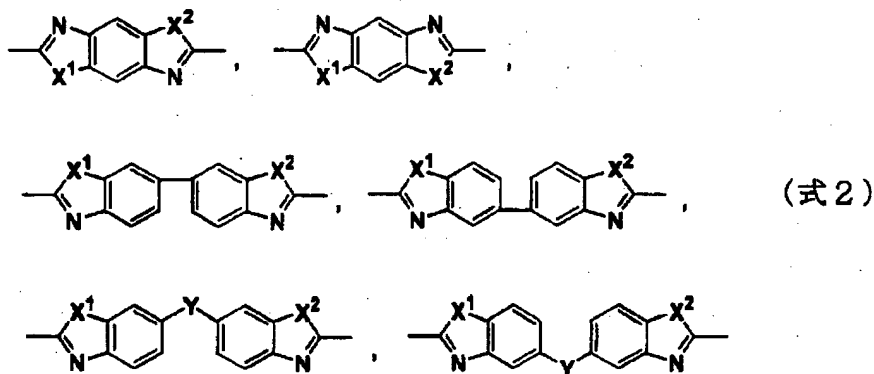
チアゾールが下記一般式(1)又は(5)；

【化1】



【式(1)は、 Ar^1 及び Ar^2 からなる繰り返し単位と、 Ar^3 及び Ar^4 からなる繰り返し単位とが、ランダム又はブロックで連結していることを表す。式中、 Ar^1 及び Ar^3 は下記一般式(2)；

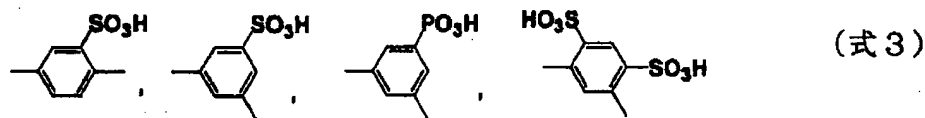
【化2】



で表される残基より選ばれる一種以上の残基を表し、 Ar^1 と Ar^3 は同一であっても異なってもよい。 X^1 及び X^2 はO又はSを表す。 Y はO、S、 $\text{C}=\text{O}$ 、CH

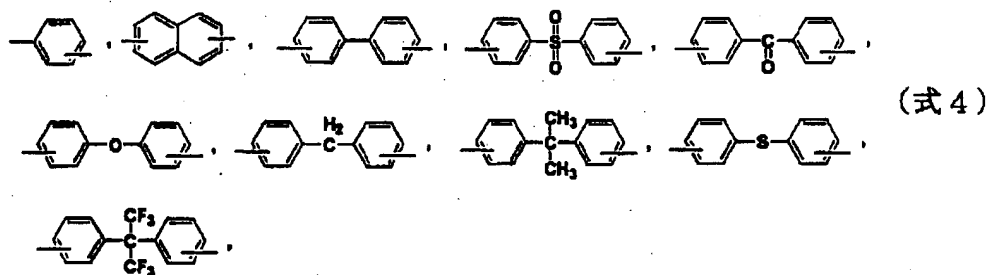
2、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2$ のいずれかを表す。 Ar^2 は下記一般式(3)；

【化3】



で表される群より選ばれる一種以上の残基を表す。 Ar^4 は下記一般式(4)；

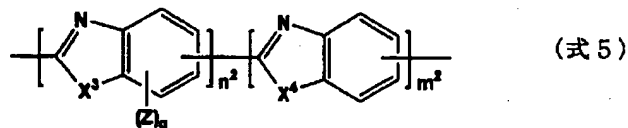
【化4】



で表される残基よりなる群より選ばれる一種以上の残基を表す。 n^1 は1~10000の整数を、 m^1 は0~10

000の整数をそれぞれ表す。]

【化5】



【式(5)は、それぞれの繰り返し単位が、ランダム又はブロックで連結していることを表す。式中、 X^3 及び X^4 はS原子又はO原子のいずれかを表し、これらは同一であっても異なってもよい。 Z は、 SO_3H 基、 PO_3H_2 基、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の基を表す。 q は1~3の整数を、 n^2 は1~10000の

整数を、 m^2 は0~10000の整数をそれぞれ表す。]で表されることを特徴とする請求項1に記載のブレンドポリマー電解質。

【請求項3】 塩基性ポリマーが、2-ビニルピリジンの重合体及びその共重合体、4-ビニルピリジンとその共重合体、ポリベンズイミダゾール、ポリキノリン、ポ

リキノキサリンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のブレンドポリマー電解質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のブレンドポリマー電解質を主成分とする電解質膜。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のブレンドポリマー電解質膜を、膜及び／又は電極層に含むことを特徴とする膜／電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質膜として有用なポリマー電解質、それを主成分とする電解質膜、及び該電解質を用いた膜／電極接合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を挙げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率と共に化学的、熱的、電気化学的及び力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュボン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100℃を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちる他、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下が起こり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるものが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】パーフルオロカーボンスルホン酸膜に代わる電解質膜として、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルスルホン、ポリスルホンなどのポリマーにスルホン酸基など酸性基を導入した、いわゆる炭化水素系ポリマー電解質が近年盛んに検討されている。しかしながら、炭化水素系ポリマー電解質はパーフルオロカーボンスルホン酸に比べて水和・膨潤しやすく、高湿度下での耐久性に問題があった。

【0004】膨潤を抑制する方策の一つとして、塩基性ポリマーとの混合が行なわれている。これは、ポリマー電解質中のスルホン酸基などの酸性基を、塩基性ポリマーによって架橋することで膨潤を抑制しようとするものである。例えば、スルホン酸基を有するポリエーテルスルホンやスルホン酸基を有するポリエーテルエーテルケトン（酸性ポリマー）と、ポリベンズイミダゾール（塩基性ポリマー）との混合物（国際公開特許公報WO99/54389号公報）などが知られている。しかしながら、スルホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリ

エーテルエーテルケトンは、酸や熱によるスルホン酸基の脱離が起こりやすく耐久性が充分ではなかった。

【0005】一方、国際公開特許公報WO01/01510号公報では、2,5-ジフルオロ-3,6-ジスルホテレフタル酸や、2,2'-ジスルホ-4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸を用いたポリベンズアゾールとポリベンズイミダゾールの混合物からなる膜が記載されているが、そのイオン伝導性に関しては記述されていない。

【0006】米国特許公報第5998550号にはスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾールと塩基性の熱硬化性化合物との分子複合体が、米国特許公報第6025439号にはスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾールと塩基性の熱可塑性ポリマーとの分子複合体が、それぞれ記載されているが、いずれにおいても電解質など電気化学的な用途に関しては述べられていなかった。また、スルホン酸基を有するポリベンズイミダゾールは、パーフルオロカーボンスルホン酸や、スルホン酸基を有するポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの他のポリマー電解質よりもイオン伝導性が低いという欠点があった。

【0007】一般に、酸性ポリマーに塩基性ポリマーを混合することで耐久性は向上するものの、同時に酸性ポリマーが本来有していたイオン伝導性を犠牲にするものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、燃料電池のプロトン交換膜などに好適な、イオン伝導性と耐久性に優れた高分子電解質、該電解質を主成分とする電解質膜、及び該電解質を含む膜／電極接合体を提供することにある。

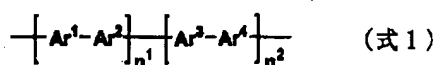
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸性基を有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールと酸性基を有する塩基性ポリマーを混合することによって、耐久性、イオン伝導性などに優れた性能を示すポリマー電解質、電解質膜、及び膜／電極接合体が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

【0010】すなわち本発明は、

(1) (a) スルホン酸基及びその塩、又はホスホン酸基及び蘇の塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールと、(b) スルホン酸基及びその塩、ホスホン酸基及びその塩、カルボン酸基及びその塩からなる群より選ばれる一種以上の基を分子中に1個以上有する塩基性ポリマーとの混合物からなるブレンドポリマー電解質。(2) ポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールが下記一般式(1)又は(5)；

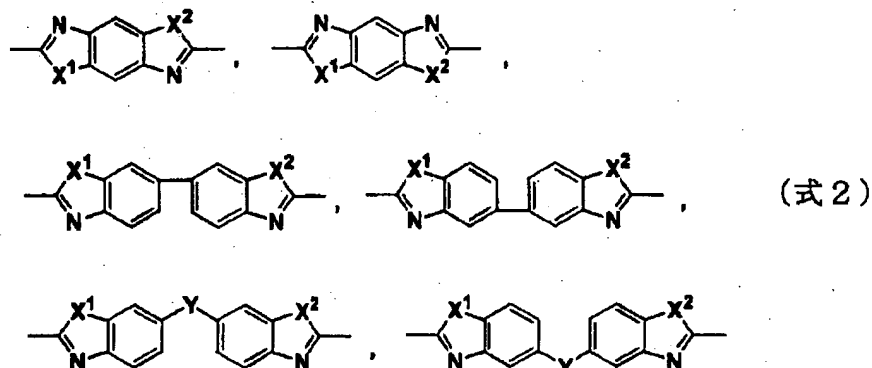
【化6】



【式(1)は、Ar¹及びAr²からなる繰り返し単位と、Ar³及びAr⁴からなる繰り返し単位とが、ランダム

ム又はブロックで連結していることを表す。式中、Ar¹及びAr³は下記一般式(2)；

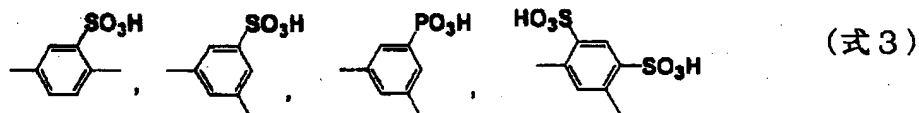
【化7】



で表される残基より選ばれる一種以上の残基を表し、Ar¹とAr³は同一であっても異なってもよい。X¹及びX²はO又はSを表す。YはO、S、C=O、CH

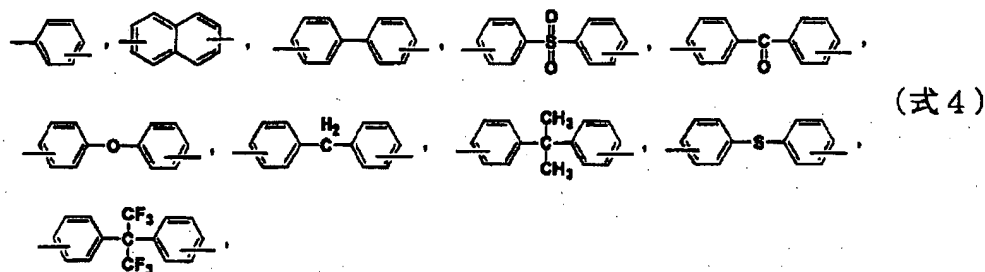
2、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、S(=O)₂のいずれかを表す。Ar²は下記一般式(3)；

【化8】



で表される群より選ばれる一種以上の残基を表す。Ar⁴は下記一般式(4)；

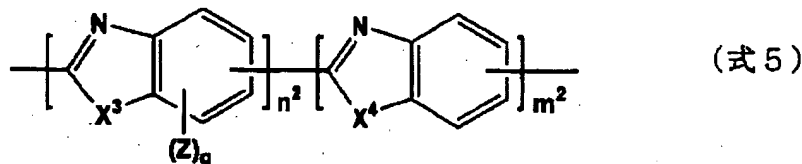
【化9】



で表される残基よりなる群より選ばれる一種以上の残基を表す。n¹は1~10000の整数を、m¹は0~10

000の整数をそれぞれ表す。】

【化10】



【式(5)は、それぞれの繰り返し単位が、ランダム又はブロックで連結していることを表す。式中、X³及びX⁴はS原子又はO原子のいずれかを表し、これらは同一であっても異なってもよい。Zは、SO₃H基、PO₃H₂基、及びそれらの塩から選ばれる1種以上の基を表す。qは1~3の整数を、n²は1~10000の整数を、m²は0~10000の整数をそれぞれ表す。】で表されることを特徴とする(1)に記載のブレンドポリマー電解質であり、並びに、(3) 塩基性ポリマーが、2-ビニルピリジンの重合体及びその共重合

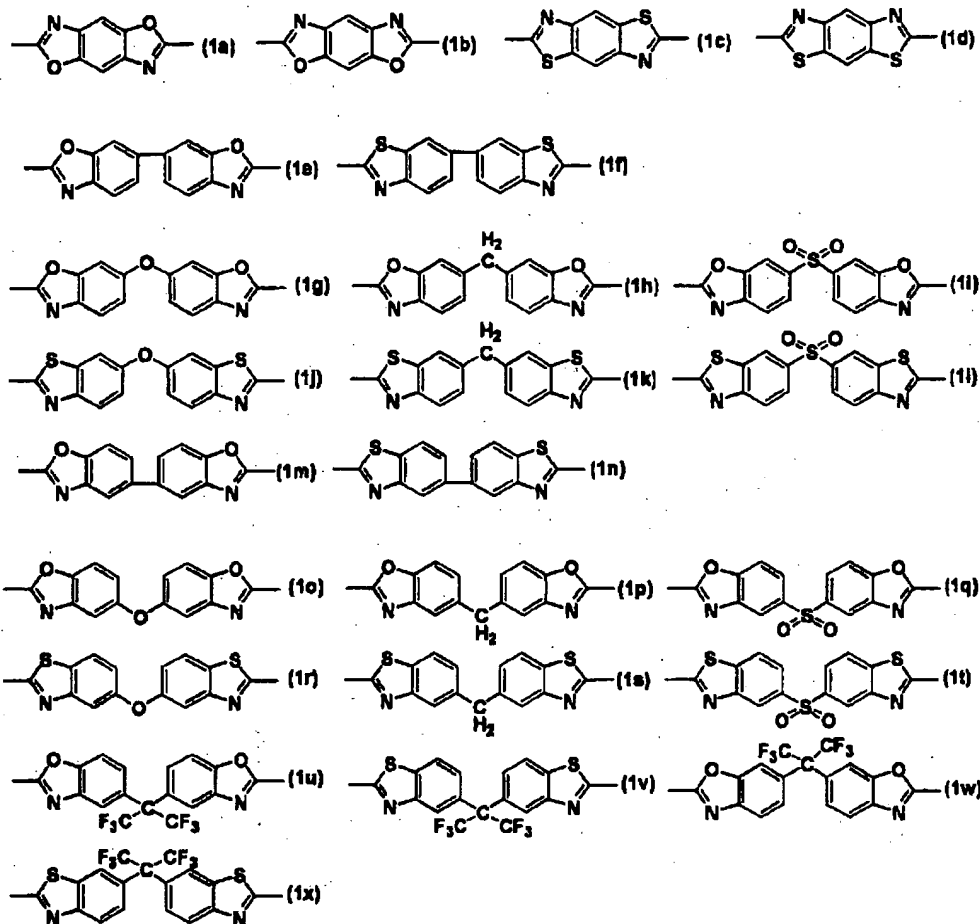
体、4-ビニルピリジンとその共重合体、ポリベンズイミダゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリンからなる群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載のブレンドポリマー電解質であり、並びに、(4) (1)~3のいずれかに記載のブレンドポリマー電解質を主成分とする電解質膜であり、並びに、(5) (1)~(3)のいずれかに記載のブレンドポリマー電解質膜を、膜及び/又は電極層に含むことを特徴とする膜/電極接合体、である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。一般式(1)における Ar^1 及び Ar^3 の好ましい例

として、下記(1a)～(1x)；

【化11】

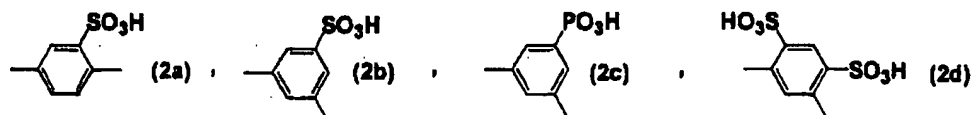


が挙げられるがこれに限定されるものではない。より好ましいのは(1b)、(1c)、(1e)、(1f)、(1g)、(1i)であり、最も好ましいのは(1b)、(1c)である。

【0012】 Ar^2 の酸性基としては、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、及びそれらの塩を挙げることができる。中でもスルホン酸基、ホスホン酸基が好ましく、スルホン酸基がイオン伝導性を高めるためにより好ましい。塩を構成する化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、鉄、チタン、銅などの金属イオンや、低分子のアミン、イミダゾール化合物、ピリジン誘導体、キノリン誘導体などが挙げられる。全酸性基中の塩は、0～99モル%の間にあることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。酸性基の個数は1個以上であれば良いが、2個以上あってもよい。スルホン酸基とホスホン酸などのように異なる酸性基が混在していてもよい。

【0013】芳香族基とは、1個以上の芳香族環を含む基を表す。芳香族基中には、炭素数1～6のアルキル基やその誘導体、O、Sなどのヘテロ原子を含んでいてもよいが、その場合、芳香族環の置換基や、芳香族環を連結する基として存在していることが好ましい。芳香族環とは、ベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素基の他に、ピリジン環、キノリン環などの芳香族複素環も含まれる。 Ar^2 中に、ハロゲン元素が共有結合で結合していると廃棄時に環境に悪影響を及ぼすため、 Ar^2 は共有結合で結合しているハロゲン元素を含まないことが好ましい。酸性基は、芳香族環に直接又はアルキル基などの他の有機基を介して結合していることが好ましい。酸性基の脱離を抑制するため、酸性基が結合している芳香族環には、アルキル基、エーテル基、アミノ基などの電子供与性基が結合していないことが好ましい。特に限定されるものではないが、 Ar^2 の好ましい例として、下記の構造(2a)～(2d)で表される基を挙げることができる。

【化12】

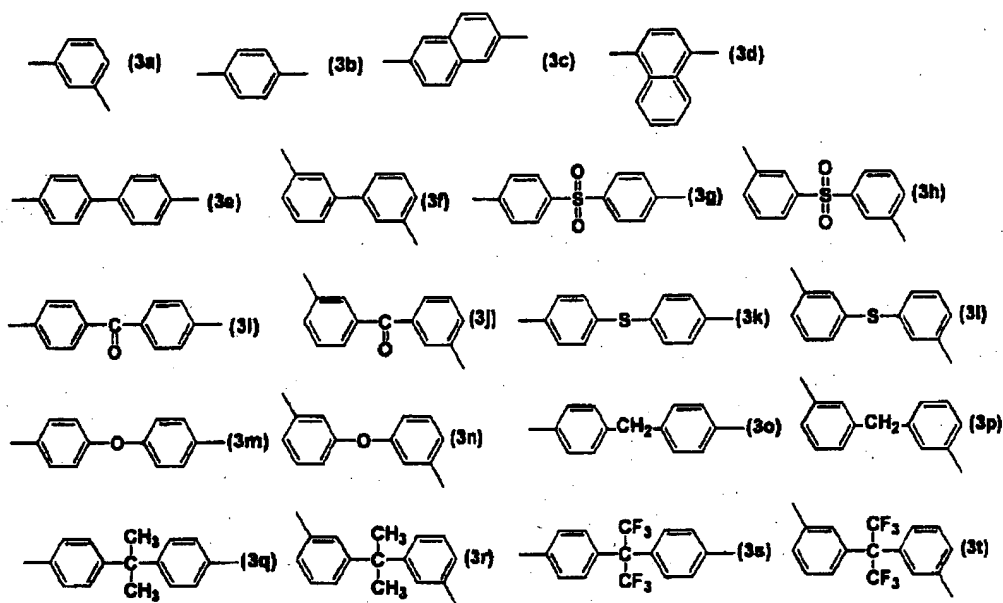


中でも(2a)がより好ましい。

【0014】Ar⁴の好ましい例としては、下記の残基

(3a)～(3t)；

【化13】



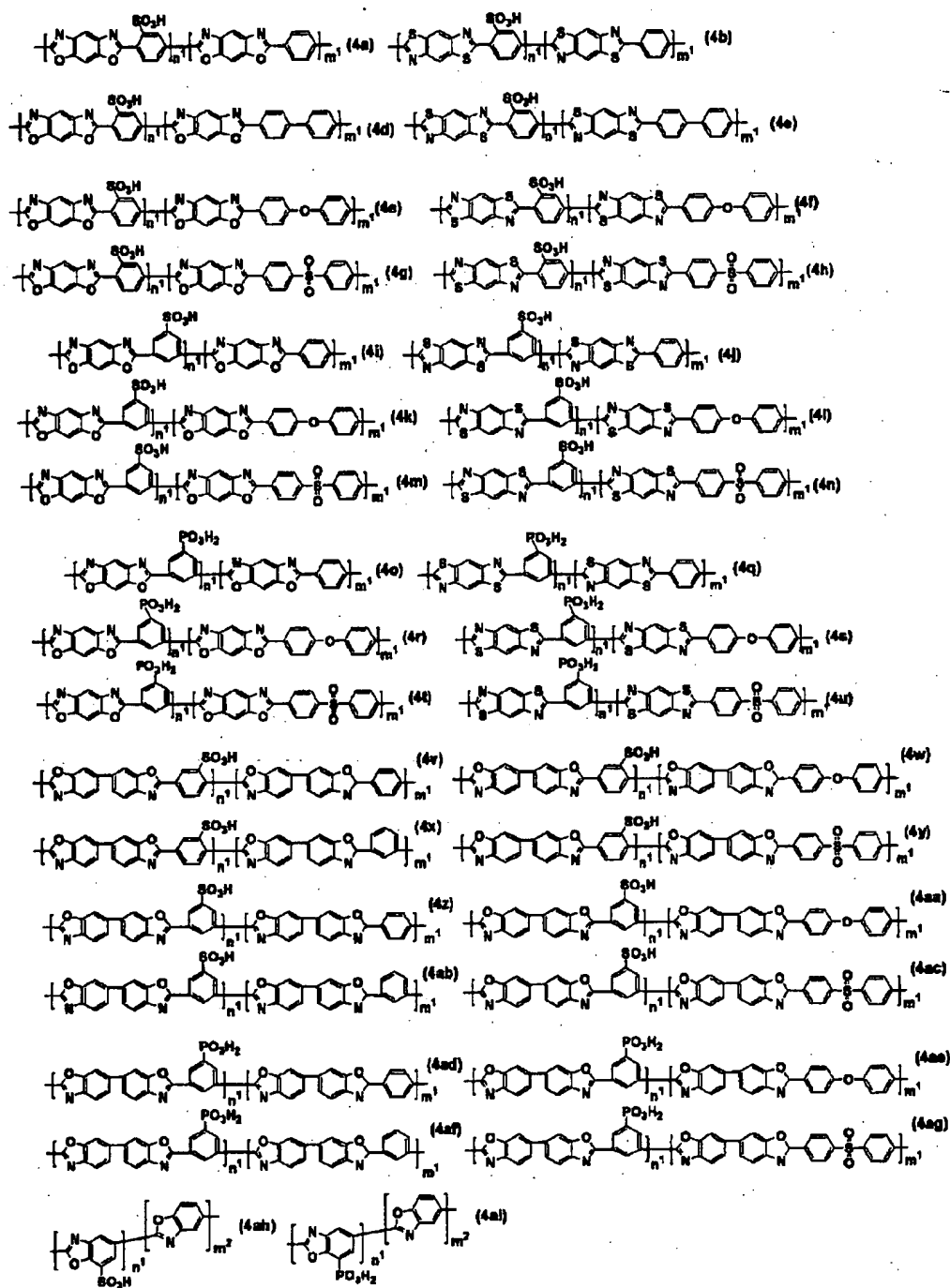
を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。中でも(3b)、(3e)、(3g)、(3k)、(3m)がより好ましく、(3b)、(3m)が最も好ましい。

【0015】X³及びX⁴はOであることがより好ましく、いずれもOであることがイオン伝導性を高めるために最も好ましい。Zはスルホン酸基又はその塩であることが好ましい。n¹及びn²は10以上であると成型体が好ましい力学特性を示すためより好ましく、100以上

であることがさらに好ましい。また、m¹及びm²は任意の値であってよいが、m¹/n¹又はm²/n²が0～0.5の間であると、イオン伝導性が高くなるためより好ましく、0～0.2の間であるとさらに好ましい。

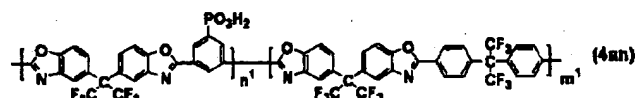
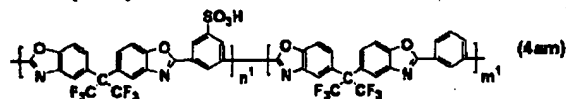
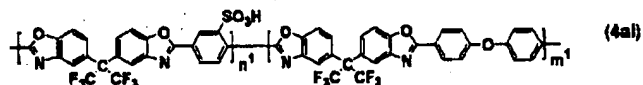
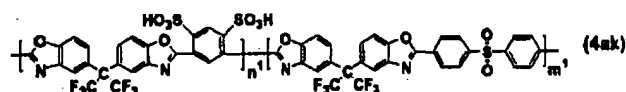
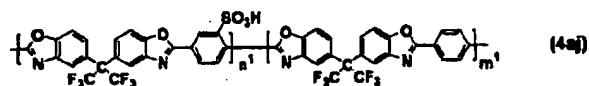
【0016】本発明における酸性ポリマーの好ましい例を以下(4a)～(4an)に示すが、これらに限定されるものではない。

【化14】



【0017】

【化15】



【0018】中でも好ましいのは(4a)、(4c)、(4e)、(4g)である。これらのポリマーは公知の任意の方法で合成することができる。例えば、ビス(オ-アミノフェノール)化合物を、スルホン酸基やホスホン酸基を有するジカルボン酸とを、ポリリン酸などの脱水溶媒中で加熱攪拌して反応させることで得ることができる。得られたポリマーは公知の方法で分離、精製して使用することができる。これらのポリマーは、ホモポリマー(m^1 又は m^2 が0の場合)、ブロックコポリマー、ランダムコポリマーのいずれであってもよく、目的に応じて使用することができる。

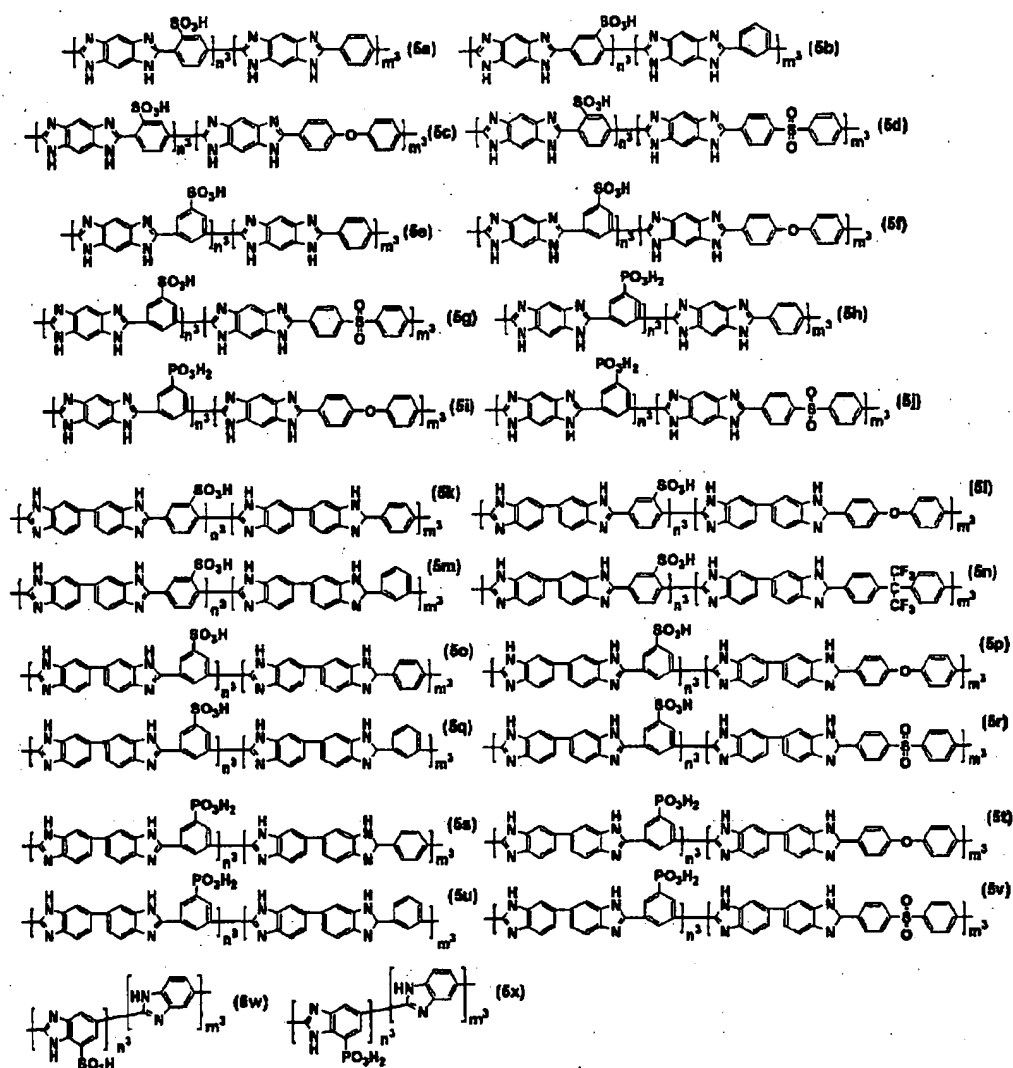
【0019】本発明の酸性ポリマーにおける、スルホン酸基及びホスホン酸基の一部が、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウム、鉄、チタン、銅などの金属イオンや、低分子のアミン、イミダゾール化合物、ピリジン誘導体、キノリン誘導体などと塩を形成していても良いが、塩の割合が20モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

【0020】本発明における酸性基を有する塩基性ポリ

マーは、公知の任意の塩基性ポリマー構造に酸性基を有するものを使用することができる。例としては、ビニルアミンとビニルスルホン酸の共重合体、ビニルアミンとビニルホスホン酸の共重合体、ビニルアミンとアクリル酸の共重合体、ポリ(4-ビニルピリジン)のスルホン化物、4-ビニルピリジンとビニルスルホン酸の共重合体、4-ビニルピリジンとビニルホスホン酸の共重合体、ポリ(2-ビニルピリジン)のスルホン化物、スルホン化したポリベンズイミダゾール、スルホン化したポリキノリン、スルホン化したポリキノキサリン、ピリジン環やキノリン環及びキノキサリン環を有する芳香族系ポリマー(ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン)のスルホン化物などを挙げることができ、スルホン基を有するポリベンズイミダゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリンが好ましい。好ましい構造を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

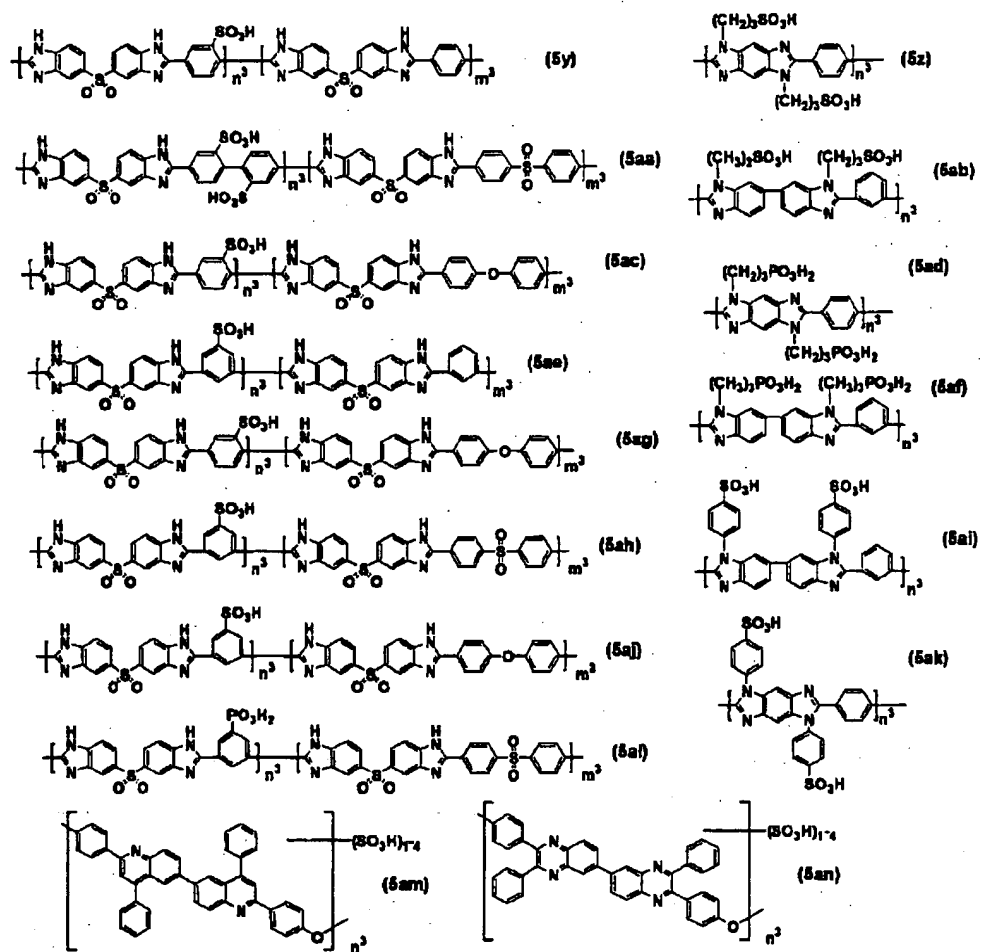
【0021】

【化16】



【0022】

【化17】



【0023】これらの酸性基を有する塩基性ポリマーは、公知の塩基性ポリマーを化学的に修飾して合成することもできるし、酸性基を有するモノマーを用いて重合によって合成することもできる。前者の例としては、クロル硫酸、無水硫酸発煙硫酸などによるスルホン化や、クロロメチルエーテルによるクロロメチル化を経るホスホン酸基の導入で、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリキノリン、ポリキノキサリンから合成する方法や、ポリベンズイミダゾールをアルカリ金属水素化物でイオン化した後、アルキルサルトン、ハロゲン化アルキルホスホン酸誘導体、ハロゲン化アルキルスルホン酸誘導体などを反応させることでスルホン酸基やホスホン酸基を導入する方法などが挙げられる。後者の方法としては、2-スルホテレフタル酸、2, 5-ジカルボキシベンゼンホスホン酸、2, 5-ジスルホテレフタル酸、2, 5-ジカルボキシ 1, 4-ベンゼンジホスホン酸、などのスルホ又はホスホテレフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4, 6-ジスルホイソフタル酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンホスホン酸、2, 4-ジカルボキシベンゼンホスホン酸、4, 6-ジカルボキシ 1, 3-ベンゼンジホスホン酸、などのスルホ又はホスホイソフタル酸、ビス(4-カルボキシ-3-スルホフェニル)スルホン、ビス(4-カルボキシ-2-スルホフェニル)スルホン、ビス

(4-カルボキシ-3-スルホフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシ-2-スルホフェニル)エーテル、4, 4'-ジカルボキシ-3, 3'-ジスルホベンズフェノン、ビス(4-カルボキシ-2-スルホフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-カルボキシ-2-スルホフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシ-2-スルホフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-カルボキシ-3-スルホフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジスルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2-スルホ-1, 4-ナフタレンジカルボン酸、4, 8-ジスルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 8-ジホスホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、6-ホスホ-1, 4-ナフタレンジカルボン酸、などの酸性基含有ジカルボン酸を原料としてポリベンズイミダゾールを合成する方法などが挙げられる。

【0024】酸性基を有する塩基性ポリマー中の酸性基の量は任意の値を取ることができるが、好ましくは0.1~5.0 meq/gの範囲である。より好ましくは1.0~3.0 meq/gである。酸性基を有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾール、及び酸性基を有する塩基性ポリマーの分子量は1000~1000000の範囲であることが好ましく、10000~1000000の範囲であることがより好ましい。分子量の測定は、ゲル分配クロマトグラフィー法、浸透圧

法、光散乱法、粘度測定法など公知の任意の方法で行なうことができるが、粘度測定法が簡便である。粘度測定法の一例として、対数粘度の測定を実施例に記載する。ポリマー(4a)、(5a)などの剛直な直線状分子の場合には、対数粘度が0.1~100.0の範囲、より好ましくは、1.0~50.0の範囲、さらに好ましくは、3.0~30.0の範囲である。ポリマー(4ab)、(5q)などの屈曲性分子の場合には、対数粘度が0.1~10.0の範囲であることが好ましく0.5~5.0の範囲であることがより好ましい。いずれのポリマーも、分子量が小さすぎると耐久性や力学特性などが悪化し、分子量が大きすぎると溶液粘度などが大きくなり加工性などが悪化する。

【0025】酸性基を有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールに対する、酸性基を有する塩基性ポリマーの量は任意の量をとることができるが、ポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールの酸性基のモル数に対して、酸性基を有する塩基性ポリマーの塩基性基のモル数が、10~100%の間であることが好ましい、さらに20~50%であると耐久性及びイオン伝導性に優れたポリマー電解質を得ることができる。酸性基を有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾール、及び酸性基を有する塩基性ポリマーの分子量は1000~10000000の範囲であることが好ましく、10000~1000000の範囲であることがより好ましい。分子量の測定は、ゲル分配クロマトグラフィ法、浸透圧法、光散乱法、粘度測定法など公知の任意の方法で行なうことができるが、粘度測定法が簡便である。粘度測定法の一例として、対数粘度の測定を実施例に記載する。ポリマー(4a)、(5a)などの剛直な直線状分子の場合には、対数粘度が0.1~100.0の範囲であることが好ましく、1.0~50.0の範囲であることがより好ましく、3.0~30.0の範囲であることが好ましい。ポリマー(4ab)、(5q)などの屈曲性分子の場合には、対数粘度が0.1~10.0の範囲であることが好ましく0.5~5.0の範囲であることがより好ましい。いずれのポリマーも、分子量が小さすぎると耐久性や力学特性などが悪化し、分子量が大きすぎると溶液粘度などが大きくなり加工性などが悪化する。

【0026】酸性基を有するポリベンズオキサゾール又はポリベンズチアゾールと酸性基を有する塩基性ポリマーの量の混合には、公知の任意の方法を取ることができる。両者を共に溶解する溶媒中で混合しても良いし、どちらか一方を塩にしておいてから両者を混合し、その後、酸又はアルカリ処理によって塩からもとに戻すこともできる。溶媒中、低分子の酸又は塩基の存在下で両者を混合してもよい。

【0027】本発明のポリマー電解質は、混合溶液又は単離したポリマー電解質から押し出し、紡糸、圧延、キ

ャストなど任意の方法で繊維やフィルムに成形したり、コーティング材料などに使用したりすることができる。成形する際には、適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸を用いることができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1~30重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。好ましくは0.5~5重量%である。

【0028】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しイオン性基含有ポリマーの成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。耐熱性や機械的特性に優れたポリアゾール系ポリマーと組み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

【0029】本発明のポリマー電解質膜を成形する好ましい方法は、ポリマー電解質の溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去して電解質膜を得ることができる。溶媒の除去は乾燥によることが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やテフロン(登録商標)板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10~1000 μ mであることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは100~500 μ mである。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例

えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することができる。

【0030】本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200 μ m以下であることが好ましく、10～50 μ mであることがさらに好ましい。

【0031】本発明のポリマー電解質はイオン伝導性及び耐久性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのプロトン交換膜として使用するのに適している。さらに、本発明のポリマーを主成分にすることにより、本発明のポリマー電解質膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂として利用することもできる。本発明のポリマー電解質膜を用いた膜/電極接合体は、低い内部抵抗と高い耐久性を有しているため、燃料電池の発電効率、耐久性を大きく向上させることができる。

【0032】本発明の固体高分子電解質膜/電極接合体は、高分子電解質膜に触媒金属と結着材とをホットプレスしたり、市販のガス拡散電極に本発明のポリマー電解質を噴霧したり塗布したりして浸透させたもので前記の高分子電解質膜を挟んで接合したりして得ることができる。また、テフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムに、本発明のポリマー電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを塗布乾燥の繰り返しによって積層したものを、触媒層を内側にして高分子電解質膜を挟みホットプレスして接合することもできる。また、本発明のポリマー高分子電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを、刷毛、筆、アプリケーション、噴霧、印刷などによって高分子電解質に塗布したのち溶媒を乾燥させて接合することもできる。また、このペーストでカーボンペーパーなどの電極材と本発明のポリマー電解質膜とを接合してもよい。これらの方法は、あらかじめイオン性基をNaなどのアルカリ金属塩としておいてから行ない、接合後の酸処理によってもとの酸に戻すことをしてもよい。溶液あるいはペースト中のポリマー電解質の濃度は0.1～10重量%であることが好ましい。またスパッタリングなどによってポリマー電解質膜に直接触媒を接合することもできる。

【0033】触媒は触媒金属の微粒子を担持した導電性材料からなり、その他の成分を含んでもよい。金属は白金を主成分とする貴金属であり、ロジウム、パラジウム、金、銀、イリジウム、ルテニウムなどの他の金属を含んでもよい。触媒の粒径は1～50nmの範囲であることが好ましい。高分子電解質に対する触媒の量は50～1000%の範囲であることが好ましい。その

他の成分としては、結着材としてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレンコポリマーなどが挙げられる。

【0034】ホットプレスの条件は、使用する材料によって適当な条件を選ぶことができるが、プレス温度は100～300℃、プレス圧力は1～10MPaの範囲であることが好ましい。

【0035】

【実施例】以下本発明について実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。各種測定は次のように行った。

【0036】(イオン伝導性測定) 自作測定用プローブ(テフロン製)上で短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒温オープン((株)ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間の10KHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

・ポリマー電解質膜

$$\text{導電率} [S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$$

・膜/電極接合体

$$\text{導電率} (S/cm) = \text{膜厚} (cm) / \text{膜の抵抗値} (\Omega) / \text{電極面積} (cm^2)$$

【0037】(ポリマー対数粘度) ポリマー濃度0.05g/dlのメタンスルホン酸溶液について、オストワルド粘度計を用いて25℃で測定した。

【0038】(耐水性試験) ポリマー電解質膜50mgを5mlのイオン交換水とともにガラスアンプル中に封入した。アンプルは105℃で3日間加熱した。冷却後アンプルを開封し、1G2のガラスフィルターで固形物を濾取した。フィルターは80℃で一晩減圧乾燥し、濾過前後の重量から、固形分の重量を求め、重量減少率を求めた。

$$\text{重量減少率} [\%] = \text{残留物重量} [mg] / 50 \times 100$$

【0039】(イオン性基の定量) ポリマー電解質膜100mgを0.01NのNaOH水溶液50mlに浸漬し、25℃で一晩攪拌した。その後、0.05NのHCl水溶液で中和滴定した。中和滴定には、平沼産業株式会社製電位差滴定装置COMTITE-980を用いた。イオン性基量は下記式で求められる。

$$\text{イオン性基含有量} [meq/g] = (10 - \text{滴定量} [ml]) / 2$$

【0040】(耐熱性評価) 島津製作所製熱重量分析機

TGA-50を用いて、約2mgのサンプルポリマーを、アルゴン雰囲気下で100℃で10分間予備乾燥の後、10℃/分の速度で昇温して測定した。重量変化曲線の変曲点の温度を熱減量開始温度とした。

【0041】(実施例1) $m1/n1=0$ 、対数粘度5.3dl/gである酸性基を有するポリベンズオキサゾール(4a) 0.140g、対数粘度1.2dl/gである酸性基を有する塩基性ポリマー(5ae) 0.028g、0.06gのトリエチルアミンを30mlのジメチルスルホキシド(以下DMSOと略する)を60℃で加熱攪拌して溶解した。溶液を1G2ガラスフィルターで濾過した後、直径90mmのガラス製平底シャーレに注ぎ、40℃で2日間、次いで100℃で1日間それぞれ減圧乾燥してDMSOを除去した。剥離した膜は、ゆるやかに攪拌した1N HCl水溶液中室温で1日間処理した。膜はイオン交換水で水洗し、100℃のイオン交換水中で1時間処理した。その後、膜を取りだし、窒素気流下で乾燥した。得られた膜を、25℃のイオン交換水に1日浸漬したときの吸水量は、膜の乾燥重量に対して85重量%であった。膜についての各種評価結果を表1に示す。

【0042】(実施例2~16) ポリマーと混合比を変更した他は、実施例1と同様の手順で膜を作製し、各種評価を行なった。評価結果を表1に示す。

【0043】(実施例17) $m1/n1=0$ 、対数粘度5.3dl/gである酸性ポリマー(4a) 0.140g、ポリマー(5o) 0.030gを10mlのメタンスルホン酸(以下MSAと略する)を室温で攪拌して溶解した。溶液を1G2ガラスフィルターで濾過した後、窒素雰囲気下ガラス板上に600μmの厚みで流延した。そのまま窒素雰囲気下で1時間放置した後、イオン交換水に浸漬して凝固させた。得られた膜は、酸が検出されなくなるまでイオン交換水を交換しつつ、数日間イオン交換水に浸漬した。その後、膜を金属性の枠に固定し、窒素気流下で乾燥した。評価結果を表1に示す。

(株)日立製作所製270-30形赤外分光光度計を用いて測定した膜の透過IRスペクトルを図1に示す。

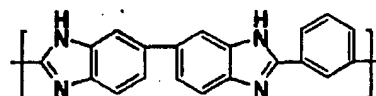
【0044】(実施例19~28) ポリマーと混合比を変更した他は、実施例17と同様の手順で膜を作製し

た。評価結果を表1に示す。

【0045】(実施例23) 白金担持量が20wt%であるカーボンブラック(粒子径が20~30nm) 0.72gとナフィオン(登録商標)溶液(デュボン社製; 「ナフィオン(登録商標)溶液20%」) 1gを均一になるようにグリセリン5gに混合分散することによってペーストを調整した。得られたペーストをスプレーにより噴霧することによって実施例1で得たポリマー電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。もう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。得られた電極接合体の白金担持量は0.5mg/cm²であった。この導電率を測定したところ $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0046】(比較例1~2) 酸性基を有する塩基性ポリマーの代わりに、下記の構造;

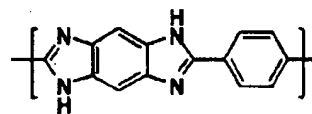
【化18】



のポリベンズイミダゾール(以下PBIと略する)を用い、その溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略する)を用いた他は、実施例と同様に膜を作製した。評価結果を表1に示す。

【0047】(比較例3) 酸性基を有する塩基性ポリマーの代わりに、下記の構造;

【化19】



のポリベンズイミダゾール(以下p-PBIと略する)を用いた他は、実施例と同様に膜を作製した。評価結果を表1に示す。

【0048】(比較例4) 市販のイオン交換膜であるNafion(登録商標)112(デュボン社製)について各種評価を行なった。評価結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

No.	(a)酸性基を有する ポリハンスオキサゾール 又はポリハンスチアゾール			(b)酸性基を有する 塩基性ポリマー			(b)の(a)に 対する 重量比	混合 溶媒	膜厚 (μm)	IEC (meq/g)	イオン 伝導性 (S/cm)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	耐水性 (%)
	構造	m/n	対数粘度 (dl/g)	構造	m/n	対数粘度 (dl/g)							
実施例1	4a	0.00	6.4	5ae	0.00	1.7	0.200	DMSO	20	2.87	0.54	390	92
実施例2					0.10	1.9	0.300		22	2.93	0.51	390	90
実施例3					0.00	1.7	0.300		21	3.01	0.58	390	89
実施例4					0.10	1.9	0.200		21	2.54	0.29	390	95
実施例5	4e	0.10	3.3		0.00	1.7	0.300		20	2.87	0.34	390	92
実施例6					0.10	1.9	0.200		19	2.87	0.44	390	93
実施例7					0.00	1.7	0.200		21	2.78	0.71	390	94
実施例8					0.00	1.7	0.300		22	2.88	0.67	390	98
実施例9	4i	0.10	3.2	5ai	0.10	1.9	0.200	21	2.99	0.44	395	90	
実施例10					0.300	23	2.50	0.34	390	97			
実施例11	4a	0.00	6.4		0.00	1.8	0.300	20	2.89	0.29	390	88	
実施例12					0.10	2.2	0.200	20	2.88	0.34	390	90	
実施例13					0.00	1.8	0.300	22	2.85	0.40	390	94	
実施例14					0.10	2.2	0.200	20	2.78	0.48	390	92	
実施例15	4i	0.10	3.2		0.00	1.8	0.300	22	2.82	0.38	390	99	
実施例16					0.10	2.2	0.200	19	2.81	0.39	390	94	
実施例17				0.00	2.3	0.300	21	2.88	0.78	390	95		
実施例18				0.10	1.9	0.200	21	3.01	0.34	390	90		
実施例19	4e	0.10	3.3	5k	0.00	2.3	0.300	24	3.15	0.70	390	87	
実施例20					0.10	1.9	0.200	21	2.85	0.48	390	94	
実施例21					0.00	2.3	0.300	23	2.79	0.45	390	97	
実施例22					0.10	1.9	0.200	20	2.98	0.61	390	88	
実施例23	4a	0.00	6.4		5u	0.00	1.9	0.300	21	2.78	0.45	395	99
実施例24						0.10	1.7	0.200	21	2.80	0.61	395	97
実施例25						0.00	1.9	0.300	24	3.05	0.65	395	95
実施例26						0.10	1.7	0.200	21	2.75	0.40	395	97
実施例27	4i	0.10	3.2	0.00		1.9	0.300	23	2.89	0.35	395	98	
実施例28				0.10		1.7	0.200	20	2.88	0.49	395	92	
比較例1	4a	0.00	6.4	PBI	-	1.5	0.300	DMSO	20	2.12	0.05	390	90
比較例2	4e	0.10	3.3		-	0.300	/DMAc	21	2.05	0.02	390	91	
比較例3	4i	0.10	3.2		p-PBI	-	10.1	0.200	MSA	19	2.03	0.04	390
比較例4	Nafion112			-	-	-	-	-	50	1.10	0.15	300	98

【0050】

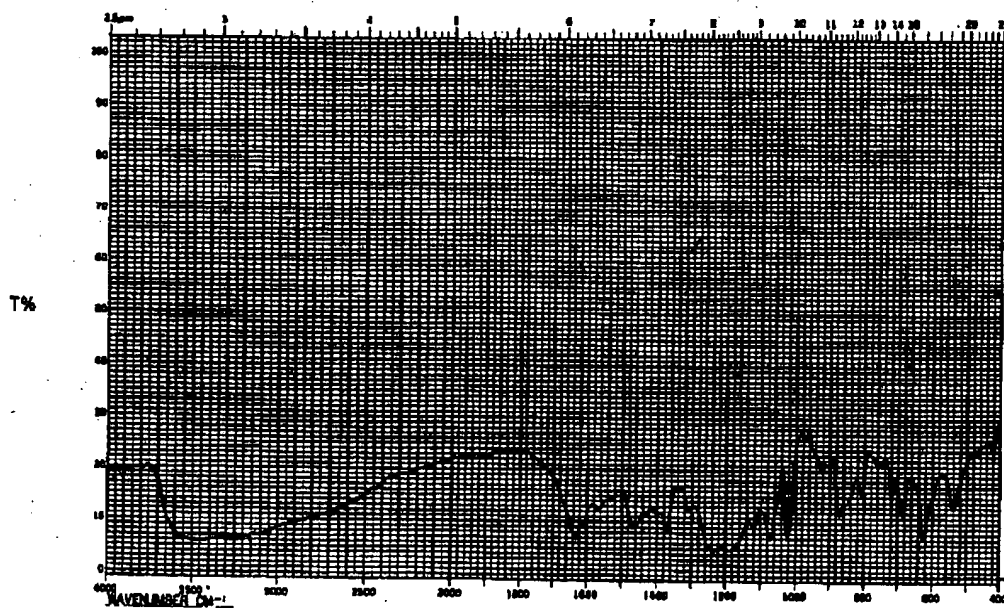
【発明の効果】本発明のポリマー電解質により、イオン伝導性と耐久性に優れたポリマー電解質、ポリマー電解

質膜、膜／電極接合体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例17で得られた膜のIRスペクトル。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成14年6月19日(2002.6.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】(実施例18~28)ポリマーと混合比を変更した他は、実施例17と同様の手順で膜を作製した。評価結果を表1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】(実施例29)白金担持量が20wt%であるカーボンブラック(粒子径が20~30nm)0.72gとナフィオン(登録商標)溶液(デュポン社製;「ナフィオン(登録商標)溶液20%」)1gを均一になるようにグリセリン5gに混合分散することによってペーストを調整した。得られたペーストをスプレーにより噴霧することによって実施例1で得たポリマー電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。もう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。得られた電極接合体の白金担持量は0.5mg/cm²であった。この導電率を測定したところ $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01M 8/10

識別記号

FI

H01M 8/10

テームコード(参考)